

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-282077

(43)Date of publication of application : 03.10.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/88
G01N 27/409
G01N 27/41
H01M 8/02
H01M 8/12

(21)Application number : 2002-080098

(71)Applicant : FURUYA KINZOKU:KK
GOTO TAKASHI
KIMURA TEIICHI

(22)Date of filing : 22.03.2002

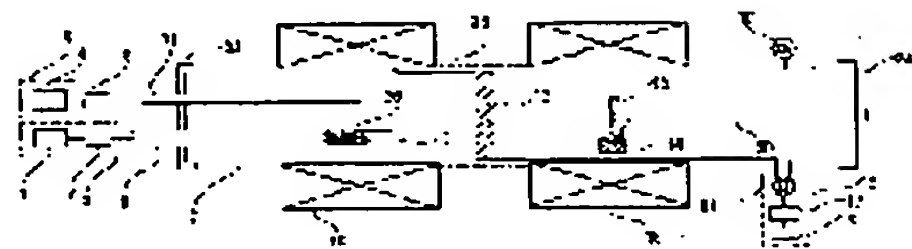
(72)Inventor : SUZUKI SO
YAMADA MICHIO
GOTO TAKASHI
KIMURA TEIICHI

(54) MANUFACTURING METHOD OF ELECTRODE FOR SOLID ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of an electrode for solid electrolyte, in which the electrode that has fine structure, can be formed, by which the primary properties of ruthenium oxide can be demonstrated and maintained to the maximum extent, in order to maintain demanded physical properties, such as high conductivity, high corrosion resistance, and high catalytic activity even at high operating temperature, paying attention to ruthenium oxide as an electrode material for solid electrolyte.

SOLUTION: The manufacturing method of the electrode for solid electrolyte consists of a process in which dipyrbaloymethanato ruthenium is used as a raw material and a heating evaporation of this raw material is carried out, a process in which the above raw material that has been evaporated by making inert gas as carrier gas is conveyed with oxygen gas, on an ion conductive solid-electrolyte substrate, which consists of zirconium oxide containing a stabilizing agent, and a process in which the above raw material is disassembled on the above solid-electrolyte substrate of a predetermined temperature, and the ruthenium oxide electrode, which has the fine structure that consists of particles which have uniform particle diameters, is formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the electrode for solid electrolytes characterized by to disassemble said raw material on said solid-electrolyte substrate of the process which a dipivaloyl meta-NETO ruthenium uses [process] as a raw material, and carries out the heating evaporation of this raw material, the process which convey said raw material which evaporated inert gas as carrier gas to up to the solid-electrolyte substrate of oxygen ion conductivity which consists of a zirconium dioxide which contains a stabilizing agent with oxygen gas, and predetermined temperature, and to have the process which forms the ruthenium-oxide electrode which has the fine structure which consists of a particle with uniform particle diameter.

[Claim 2] The manufacture approach of the electrode for solid electrolytes according to claim 1 characterized by using the dipivaloyl meta-NETO ruthenium which faced making ruthenium trichloride and dipivaloyl methane react under existence of an alkaline reaction accelerator, and compounding a dipivaloyl meta-NETO ruthenium as said raw material, flowed back under nitrogen-gas-atmosphere mind, obtained the rough raw material, refined this rough raw material by the column-chromatography method, and was further refined by sublimation.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electrode for solid electrolytes of oxygen ion conductivity applied to a fuel cell, an oxygen sensor, etc., and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally as a solid electrolyte of oxygen ion conductivity, the ingredient which made stabilizing agents, such as a calcium oxide or an oxidization yttrium, dissolve is used for the zirconium dioxide as fully stabilized zirconia.

[0003] Since the operating temperature of these solid electrolytes is high, the electrode material of a solid oxide type oxygen sensor is required to have high conductivity, high corrosion resistance, and the catalytic activity over the dissociative reaction of an oxygen molecule, and, as for current, noble metals, such as platinum, are used for it.

[0004] To it, ruthenium oxide (RuO_2) is a metallic oxide with electronic conduction nature, and is expected as a new electrode for oxygen sensors from having high conductivity ($\sim 10^5 \text{ S/cm}$) and catalytic activity. Here, it is indicated by JP,8-122297,A as an example using ruthenium oxide as an electrode of a solid oxide type oxygen sensor. In this official report, ruthenium oxide is used as an inside electrode. And ruthenium oxide is made a paste, heating printing is performed at an elevated temperature, and an electrode is made to form.

[0005] however -- the method of forming the ruthenium oxide electrode by paste baking -- the magnitude of the ruthenium oxide metal particles under paste -- submicron -- it is difficult to demonstrate demand characteristics, such as original high conductivity which is large, and moreover bakes with about ten microns, and ruthenium oxide has in response to the effect of the solvent evaporation at the time, a lipobolite ghost, etc., high corrosion resistance, and high catalytic activity over the dissociative reaction of an oxygen molecule, and the platinum electrode is actually used as an electrode material of a solid oxide type oxygen sensor.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to acquire high oxygen ionic conduction, it is necessary to operate the fully stabilized zirconia used as a solid electrolyte from the former at about 1000 degrees C. Therefore, when fully stabilized zirconia was used for a fuel cell or an oxygen sensor, thermal resistance was required of the electrode and the component, and the technical problem occurred in dependability, economical efficiency, etc.

[0007] In this invention, in order to maintain demand physical properties, such as high conductivity, high corrosion resistance, and high catalytic activity, also in high operating temperature paying attention to ruthenium oxide as an electrode material for solid electrolytes, it is in offering the manufacture approach of the electrode for solid electrolytes of making the electrode which has the fine structure which demonstrates the physical properties of ruthenium oxide original to the maximum extent, and can maintain them form. That is, even if long duration use is carried out with high operating temperature, also let it be the purpose to manufacture the ruthenium oxide electrode which does not have change in the fine structure. Furthermore, the increment in interfacial resistance of a solid electrolyte substrate-electrode is controlled, and it aims at offering the manufacture approach of a ruthenium oxide electrode that the electrode interface reaction advanced very easily.

[0008] It is offering the manufacture approach of a ruthenium oxide electrode of having the fine structure which advances raw material decomposition to homogeneity on a solid electrolyte substrate, and consists of a particle with uniform particle diameter by using the dipivaloyl meta-NETO ruthenium of a further predetermined high grade with a raw material while suppressing decline in the raw material utilization ratio by side reaction advance in raw material conveyance etc.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The process which the manufacture approach of the electrode for solid electrolytes of this invention uses [process] a dipivaloyl meta-NETO ruthenium as a raw material, and carries out the heating evaporation of this raw material, and said raw material which evaporated inert gas as

carrier gas with oxygen gas Said raw material is disassembled on said solid electrolyte substrate of the process conveyed to up to the solid electrolyte substrate of oxygen ion conductivity which consists of a zirconium dioxide containing a stabilizing agent, and predetermined temperature. It is characterized by having the process which forms the ruthenium oxide electrode which has the fine structure which consists of a particle with uniform particle diameter.

[0010] Moreover, it is desirable to use the dipivaloyl meta-NETO ruthenium which faced to make ruthenium trichloride and dipivaloyl methane react under existence of an alkaline reaction accelerator, and to compound a dipivaloyl meta-NETO ruthenium as said raw material by the manufacture approach of the electrode for solid electrolytes of this invention, flowed back under nitrogen-gas-atmosphere mind, obtained the rough raw material, refined this rough raw material by the column-chromatography method, and was further refined by sublimation.

[0011] The manufacture approach of the electrode for solid electrolytes of this invention is the electrode membrane formation approach belonging to the so-called organic metal CVD method (MOCVD law). An organic metal CVD method is a CVD method which used the organic metal as a raw material. here -- CVD (chemical vapor deposition) -- law means the approach of making the product by reactions, such as a sink, hydrolysis, an autolysis, a photolysis, oxidation reduction, and a permutation, vapor-depositing on a substrate on the substrate which heated the gas of a system-of-reaction molecule, or the mixture of gas of this and inactive support.

[0012]

[Embodiment of the Invention] Although an operation gestalt and an example are shown about this invention and being hereafter explained to a detail, this invention is limited to these publications and interpreted.

[0013] The procedure which forms a ruthenium oxide electrode on a solid electrolyte substrate hereafter using the CVD membrane formation equipment shown in drawing 1 is explained. The manufacturing installation of drawing 1 is an example. A carrier gas supply means 3 by which this CVD membrane formation equipment consists of an inert gas generation source 1 which is carrier gas, and a carrier gas flow controller 2, In order to introduce into the reaction official 7 interior the oxygen gas supply means 6 which consists of an oxygen gas generation source 4 and an oxygen gas flow controller 5, and carrier gas The carrier gas installation tubing 8 inserted in the coil 7 interior, and the raw material pan 9 for carrying the dipivaloyl meta-NETO ruthenium powder which is in a coil 7 and has been arranged in the carrier gas installation tubing 8, The heater 10 for raw material heating attached around the reaction tubeside side in order to heat the dipivaloyl meta-NETO ruthenium powder put on the raw material pan 9, The oxygen gas installation tubing 11 connected with the oxygen gas supply means 6 for supplying the oxygen gas introduced possible [the evaporated dipivaloyl meta-NETO ruthenium which is conveyed with inert gas from the carrier gas installation tubing 8, and mixing] to the coil 7 interior, The mixer section 12 which mixes oxygen gas and the evaporated dipivaloyl meta-NETO ruthenium to homogeneity, It has the exhaust air means 19 which consists of the substrate electrode holder 14 which is installed in the coil 7 interior and holds a substrate 13, the heater 15 for substrate heating attached around coil 7 side face in order to heat a substrate 13, the pressure gage 16 and vacuum pump 17 which adjust the coil 7 interior to place constant pressure, and a jet pipe 18.

[0014] First, a dipivaloyl meta-NETO ruthenium is put on the raw material pan 9, and as shown in drawing 1 , it is in a coil 7 and installs near the edge of the carrier gas installation tubing 8.

[0015] The dipivaloyl meta-NETO ruthenium of a raw material is desirable. A dipivaloyl meta-NETO ruthenium ($\text{Ru}_3(\text{DPM})$) belongs to beta-diketone ($\text{R}_1\text{-CO-CH}_2\text{-CO-R}_2$) complex. For example, in an acetylacetonate ruthenium ($\text{Ru}_3(\text{AcAc})$), in order to obtain required vapor pressure, whenever [high stoving temperature] is needed. On the other hand, a dipivaloyl meta-NETO ruthenium can set up lower than an acetylacetonate ruthenium whenever [for making it evaporate / stoving temperature]. Moreover, there is also almost no residue after evaporation. Therefore, the utilization ratio of a raw material becomes high.

[0016] It is more desirable to use the dipivaloyl meta-NETO ruthenium which faced to make ruthenium trichloride and dipivaloyl methane react under existence of an alkaline reaction accelerator, and to compound a dipivaloyl meta-NETO ruthenium in this invention, flowed back under nitrogen-gas-atmosphere mind, obtained the rough raw material, refined this rough raw material by the column-chromatography method, and was further refined by sublimation. The oxidative degradation in the middle of synthetic does not happen by the reflux under nitrogen-gas-atmosphere mind, but the dipivaloyl meta-NETO ruthenium obtained by the above-mentioned process has little content of a by-product. Therefore, evaporation effectiveness is high and there is little residue after evaporation. Moreover, since there are few contents of a by-product, the decomposition before substrate attainment decreases, and while purity has been high, a dipivaloyl meta-NETO ruthenium will be supplied to a substrate front face. Furthermore, since there are few foreign matter gas other than a dipivaloyl meta-NETO ruthenium, for example, the one half solution by-product of a raw material, carbon system compounds, etc., the reaction on the front face of a substrate progresses to homogeneity, and it becomes possible to deposit of it the ruthenium oxide thin film which consists of a particle to which particle diameter was equal. In addition, if there is much foreign matter gas other than a dipivaloyl meta-NETO ruthenium, it will be thought that it becomes the factor which checks a deposit of the ruthenium oxide thin film which consists of a particle to which particle

diameter was equal.

[0017] It is under nitrogen-gas-atmosphere kind, for example, 100–230 degrees C, reflux conditions are 120–210 degrees C, and are 18 – 22 hours preferably for 15 to 25 hours. Moreover, as an alkaline reaction accelerator, a sodium hydrogencarbonate, a potassium hydrogencarbonate, etc. can be illustrated, for example.

[0018] The pan of the inactive quality of the material is chosen to a dipivaloyl meta-NETO ruthenium, for example, let a raw material pan be a quartz boat.

[0019] In addition, although drawing 1 described the approach to which a dipivaloyl meta-NETO ruthenium is made to sublime, a dipivaloyl meta-NETO ruthenium may be dissolved in an organic solvent, for example, ethanol, it may contain in an evaporation container, and a raw material steam may be introduced into the interior of a coil 7, for example, a quartz tube, by bubbling. [0020] Next, the inside of a coil 7 is considered as predetermined reduced pressure with the exhaust air means 19. 13–4000Pa of pressures is preferably set to 13–70Pa.

[0021] The heater 15 for substrate heating is operated and a substrate 13 is heated to predetermined temperature. Substrate temperature is made into 400–800 degrees C.

[0022] Let a substrate be the solid electrolyte substrate of oxygen ion conductivity which consists of a zirconium dioxide containing a stabilizing agent. As a stabilizing agent, it is desirable in magnesium oxide, a calcium oxide, an oxidation yttrium, or a scandium oxide list that they are metallic oxides, such as cerium oxide. The zirconium dioxide containing a stabilizing agent is a stabilization zirconium dioxide or a partial stabilization zirconium dioxide.

[0023] Next, the raw material heating heater 15 is operated and a raw material 26 is heated. Whenever [raw material stoving temperature] is made into 140–270 degrees C. In order to obtain a desired evaporation rate, whenever [raw material stoving temperature] is adjusted suitably. [0024] Next, the carrier gas installation means 3 is operated and inert gas, for example, argon gas, is sent to the raw material pan 9. Nitrogen gas may be used. The oxygen gas installation means 6 is operated to coincidence, and oxygen gas is introduced into it within a reaction. At drawing 1, although the carrier gas installation tubing 8 and oxygen gas installation tubing 11 are made into the condition of it having been parallel and having inserted within the reaction, in order to ensure mixing with carrier gas and oxygen gas, the carrier gas installation tubing 8 may arrange the oxygen gas installation tubing 11 which has a bigger bore than the outer diameter of the carrier gas installation tubing 8 in the mode in which it is inserted inside the oxygen gas installation tubing 11. The magnitude and substrate magnitude of a coil 7 adjust the flow rate of inert gas and oxygen gas suitably.

[0025] The carrier gas and oxygen gas containing a raw material are sent in a coil 7, and are introduced into substrate 13 front face stirred and heated by the mixer 12. In addition, since the substrate heating heater 15 is set as temperature higher than the raw material heating heater 10, a raw material does not condense it to the internal surface of a coil 7. [0026] The raw material which arrived at the substrate front face is pyrolyzed, and ruthenium oxide deposits on a substrate under oxygen existence. In addition, since six oxygen atoms are contained to one ruthenium atom, even if the dipivaloyl meta-NETO ruthenium which is a raw material does not introduce oxygen theoretically, it can deposit ruthenium oxide. However, since a carbon atom is contained, if oxygen is consumed by carbonaceous combustion, it will be in reduced condition, and there is a possibility that the ruthenium oxide of an oxygen deficiency may become easy to deposit, and impurities, such as carbon, may mix into a ruthenium oxide electrode. Therefore, it is desirable to introduce oxygen gas within limits which prevent these.

[0027] In addition, since the inside of a coil 7 is made into reducing atmosphere with an organic solvent when a dipivaloyl meta-NETO ruthenium is dissolved in an organic solvent and a raw material steam is introduced by bubbling, the need of introducing much oxygen arises. Since the ruthenium oxide of an oxygen deficiency becomes easy to deposit and it becomes easy to mix impurities, such as carbon, into a ruthenium oxide electrode, make it therefore, more more desirable to evaporate a dipivaloyl meta-NETO ruthenium by sublimation. [0028] Thus, an electrode interface reaction advances very easily and the obtained ruthenium oxide has the fine structure which demonstrates the physical properties of ruthenium oxide original to the maximum extent, and can maintain them. It has the fine structure which advances raw material decomposition to homogeneity on a solid electrolyte substrate, and consists of a particle with uniform particle diameter by using the dipivaloyl meta-NETO ruthenium of a further predetermined high grade with a raw material while decline in the raw material utilization ratio by side reaction advance in raw material conveyance etc. is suppressed. The ruthenium oxide electrode which has such the fine structure does not have change in the fine structure, even if long duration use is carried out with high operating temperature, and it does not have property degradation. Moreover, the increment in interfacial resistance of a solid electrolyte substrate-electrode is controlled. In addition, particle diameter is 1, although it is possible from the cluster which consists of a number atom to a dozens of microns particle and is influenced by thickness. It is about 100 microns from NANOMETORU.

[0029] In addition, let a ruthenium oxide electrode be the optimal thickness with the configuration of a solid electrolyte oxygen sensor, magnitude, etc. Thickness can be controlled by conditions, such as the amount of

supply of a raw material, and membrane formation time amount.

[0030]

[Example] (Evaporation test of a raw material) Thermogravimetric analysis was performed by making into an example the dipivaloyl meta-NETO ruthenium which faced making ruthenium trichloride and dipivaloyl methane react under existence of an alkaline reaction accelerator, and compounding a dipivaloyl meta-NETO ruthenium, flowed back within the limits of 155–200 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 20 hours, obtained the rough raw material, refined this rough raw material by the column-chromatography method, and was further refined by sublimation. A result is shown in drawing 2 . It began to sublime from near 140 degree C, and sublimated completely near 230 degree C so that clearly from a thermogravimetric curve. On the other hand, when the sublimation test same as an example of a comparison was performed, it was begun from near 200 degree C to sublime an acetylacetonate ruthenium ($\text{Ru}_3(\text{AcAc})$), and sublimation was completed near 270 degree C. Therefore, a dipivaloyl meta-NETO ruthenium has a vapor pressure property higher than an acetylacetonate ruthenium at low temperature. Moreover, since evaporation stability is good, there is little residue. This has suggested that a dipivaloyl meta-NETO ruthenium is stabilized and even a substrate reaches.

[0031] (Formation of a ruthenium oxide electrode) The ruthenium oxide electrode was formed on the yttria stabilization zirconium dioxide substrate using the equipment of drawing 1 . The dipivaloyl meta-NETO ruthenium was introduced into the coil with oxygen gas by making an argon into carrier gas. For a $8.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ and oxygen gas flow rate, it is referred to as $3.2 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$, and a carrier gas flow rate is 60 at the substrate temperature of 650 degrees C. Membranes were part-formed.

[0032] (Fine structure evaluation) observation of the fine structure according [using the obtained film as an example 1] to an electron microscope (SEM), and the homologous by the X diffraction (XRD) -- the law was performed. The result of SEM observation of an example 1 is shown in drawing 3 (a). It turned out that the spherical particle with a diameter of about 0.3 micrometers generated. Moreover, as the film was shown in drawing 4 , it checked by XRD that it was ruthenium oxide (RuO_2). When this film was heat-treated at 850 degrees C among air for 8 hours, as shown in drawing 3 (b), the fine structure hardly changed. A ruthenium oxide electrode is formed from the particle of the homogeneity to which particle diameter was equal, and since there are few particles smaller than this, this is considered that the big and rough-ized phenomenon of the crystal grain child by fusion of a small particle did not occur. It is thought of with since there were few by-product generation reactions produced by using a dipivaloyl meta-NETO ruthenium as a raw material except a substrate that generating of a small particle was controlled. Moreover, that the fine structure is not changing originates also in the combination of RuO_2 and a stabilization zirconium dioxide substrate being very good. In addition, thickness was 2–3 micrometers.

[0033] The platinum electrode which formed membranes by sputtering was made into the example 1 of a comparison. By heat treatment, the fine structure changed a lot and it gazed at the organization which condensed to island shape. On the other hand, the good fine structure was maintained and, as for the example 1, it turned out that it is the electrode excellent in thermal resistance.

[0034] Kim and others (inside of Electrochemical and Solid-State Letters and A4(5) A62–64 (2001), drawing 2) was sprayed on the substrate which heated the ethanol solution of a ruthenium chloride, and produced RuO_2 film. The film is very a non-dense, although the film obtained by this approach consists of the particle as the example 1 of reference of drawing 5 shows it.

[0035] Lim and others (inside of Journal of The Electrochemical Society and A148(3) A275–278 (2001), drawing 2) made RuO_2 film deposit on a substrate by the spatter of RuO_2 . The magnitude of a particle is not uniform, although this film consists of an about dozens of nm particle and is precise as the example 2 of reference of drawing 6 shows it.

[0036] When the example 1 of reference of drawing 5 , and the example 2 of reference and example 1 of drawing 6 are compared, an example 1 has the description in the place which is the thin film which consists of a uniform particle to which particle diameter was equal. Since it is constituted by the particle of uniform magnitude, it is thought that it is the outstanding electrode in which the stable electrode engine performance is shown.

[0037] (Electrical-characteristics evaluation) A golden electrode and lead wire were attached to the ruthenium oxide electrode surface of an example 1 with golden mull technique, and evaluation of the output characteristics (I–V property) by direct current anodizing and complex impedance by the alternating current impedance method were evaluated. The same approach as the platinum-electrode front face which formed membranes by sputtering of the example 1 of a comparison similarly estimated the output characteristics (I–V property) by direct current anodizing. The evaluation result of the complex impedance according to the alternating current impedance method of an example 1 to drawing 8 according to the evaluation result of output characteristics to drawing 7 was shown.

[0038] (Example 2 of a comparison) The paste including the end of platinum superfines was applied on the yttria stabilization zirconium dioxide substrate, it heat-treated, the platinum electrode was obtained, and this was made into the example 2 of a comparison.

[0039] (Example 3 of a comparison) The paste including the end of iridium superfines was applied on the yttria stabilization zirconium dioxide substrate, it heat-treated, the iridium electrode was obtained, and this was made into the example 3 of a comparison.

[0040] (Example 4 of a comparison) The paste including the end of palladium superfines was applied on the yttria stabilization zirconium dioxide substrate, it heat-treated, the palladium electrode was obtained, and this was made into the example 4 of a comparison.

[0041] (Example 5 of a comparison) The paste including the end of rhodium superfines was applied on the yttria stabilization zirconium dioxide substrate, it heat-treated, the rhodium electrode was obtained, and this was made into the example 5 of a comparison.

[0042] (Example 6 of a comparison) The paste including the end of golden superfines was applied on the yttria stabilization zirconium dioxide substrate, it heat-treated, the golden electrode was obtained, and this was made into the example 6 of a comparison.

[0043] The output characteristics by direct current anodizing were evaluated also about the examples 2-6 of a comparison. The evaluation result of output characteristics was collectively shown in drawing 7. [0044]

According to drawing 7, in the example 1, output characteristics changed linearly and it has checked that the property good as an electrode was acquired. Furthermore, 500 degrees C and applied-voltage 5.0 kV/m showed the output current of 52 A/m². This value is a very high value of two to 3 times of the platinum electrode (example 1 of a comparison) produced by the spatter.

[0045] In addition, change was not looked at by conductivity, either, when the same output characteristics were evaluated about the sample heat-treated at 850 degrees C about the example 1 for 8 hours. This brought a result which is before and after heat treatment by SEM observation, and did not have change in the fine structure, and a result in agreement.

[0046] The result evaluated about the temperature dependence of the electrode interfacial resistance component of an electrode was shown in drawing 9 about the example 1 and the example 1 of a comparison. As for the ruthenium oxide electrode of an example 1, the example 1 of a comparison showed having the temperature-current characteristic with electrical conductivity good high moreover within the limits of 800-1250 degrees C. It turns out that the example 1 is suitable as an electrode of the solid oxide type oxygen sensor which needs high operating temperature.

[0047] The result when using the electrode of an example 1 for drawing 8, and performing alternating current impedance analysis to it is shown. This drawing shows that there are about three semicircles. The small semicircle near a zero ($C=10^{-12}F$) is not based on the class of electrode, and is the conductivity of the bulk of a stabilization zirconium dioxide substrate. The semicircle ($C=2.1 \times 10^{-8}F$) of the continuing right-hand side shows the conductivity of the grain boundary component of a substrate. The quarter circle ($C=1.5 \times 10^{-6}F$) of the continuing right-hand side shows the conductivity of the interface component of a substrate and an electrode. In the example 1, it turns out that it is greatly dependent on the class of electrode, and the electrode interface reaction is advancing very easily since the quarter circle resulting from electrode interfacial resistance ($C=1.5 \times 10^{-6}F$) is small and the conductivity of the interface component of a substrate and an electrode is large. This originates also in the affinity of a ruthenium oxide electrode and a stabilization zirconium dioxide as the column of fine structure observation described it.

[0048] As mentioned above, it became clear that it is the electrode excellent in the ruthenium oxide film produced by the MOCVD method.

[0049]

[Effect of the Invention] It became possible to make the electrode which has the fine structure which demonstrates the physical properties of ruthenium oxide original to the maximum extent, and can maintain them by this invention in order to maintain demand physical properties, such as high conductivity, high corrosion resistance, and high catalytic activity, also in high operating temperature form. That is, an electrode interface reaction is the ruthenium oxide electrode which ran very easily, and this electrode does not have change in the fine structure, even if long duration use is carried out with high operating temperature. Furthermore, the increment in interfacial resistance of a solid electrolyte substrate-electrode is controlled.

[0050] By using the dipivaloyl meta-NETO ruthenium of a further predetermined high grade with a raw material, while suppressing decline in the raw material utilization ratio by side reaction advance in raw material conveyance etc., the ruthenium oxide electrode which has the fine structure which advances raw material decomposition to homogeneity on a solid electrolyte substrate, and consists of a particle with uniform particle diameter can be offered. There is still less evaporation residue.

[0051] When using fully stabilized zirconia for a fuel cell or an oxygen sensor, in order to excel in affinity with fully stabilized zirconia and to acquire high oxygen ionic conduction, when operating at high temperatures of the electrode manufactured by this invention is carried out, it is excellent in the thermal resistance of an electrode, and dependability and economical efficiency also have it.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the conceptual diagram having shown the manufacturing installation used for formation of the electrode for solid electrolytes by the example of this invention.

[Drawing 2] It is drawing showing the thermogravimetric curve of a raw material, and is a showing [two examples, Ru (DPM)₃ and Ru (AcAc)₃,] thing.

[Drawing 3] It is drawing showing the electron microscope photograph of the electrode of an example 1, and (a) is after membrane formation and (b) is the fine structure of after [of 850 degree-C 8 hours / annealing] **.

[Drawing 4] It is drawing showing the X diffraction chart of the electrode of an example 1. A substrate is a yttria stabilization zirconium dioxide.

[Drawing 5] It is drawing showing the electron microscope photograph of an electrode, and the thing after membrane formation of an example 1 and the thing which the example 1 of reference quoted are shown.

[Drawing 6] It is drawing showing the electron microscope photograph of an electrode, and the thing after membrane formation of an example 1 and the thing which the example 2 of reference quoted are shown.

[Drawing 7] It is the output-characteristics Fig. (I-V property Fig.) of an example 1 and the examples 1-6 of a comparison.

[Drawing 8] It is drawing having shown the result of having performed alternating current impedance analysis of the electrode of an example 1.

[Drawing 9] It is drawing showing a temperature-interface conductivity property about the electrode interfacial resistance component of an electrode, and an example 1 and the example 1 of a comparison are shown, respectively.

[Description of Notations]

- 1, an inert gas generation source
- 2, a carrier gas flow controller
- 3, a carrier gas supply means
- 4, an oxygen gas generation source
- 5, an oxygen gas flow controller
- 6, an oxygen gas supply means
- 7, a reaction official
- 8, carrier gas installation tubing
- 9, the raw material pan
- 10, the heater for raw material heating
- 11, oxygen gas installation tubing
- 12, the mixer section
- 13 Substrate
- 14, a substrate electrode holder
- 15, the heater for substrate heating
- 16 Pressure gage
- 17 Vacuum pump
- 18 Jet pipe
- 19, an exhaust air means
- 20 Thermocouple
- 21 Needle valve
- 23, 24, a flange with a seal
- 25, a ribbon heater
- 26, raw material powder

[Translation done.]

(11)特許出願公開番号

特開2003-282077

(P2003-282077A)

(43)公開日 平成15年10月3日(2003.10.3)

(51) Int.Cl. 7

識別記号

FI

テ-73-ト* (参考)

H0 1M 4/88

H O 1 M 4/88

T 2G004

G O I N 27/409

8/02

E 5H018

27/41

8/12

5 H 0 2 6

H0 1M 8/02

G O I N 27/58

B

8/12

A

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-80098(P2002-80098)

(22)出願日 平成14年3月22日(2002.3.22)

(71)出願人 000136561

株式会社フルヤ金属

東京都豊島区南大塚2丁目37番5号

(71)出願人 593078774

後藤 孝

宮城県仙台市太白区郡山6丁目5-8-
205

(71)出願人 502101445

木村 禎一

宮城県仙台市青葉区国見 6-27-1

(74) 代理人 100088568

弁理士 鎬田 將 (外2名)

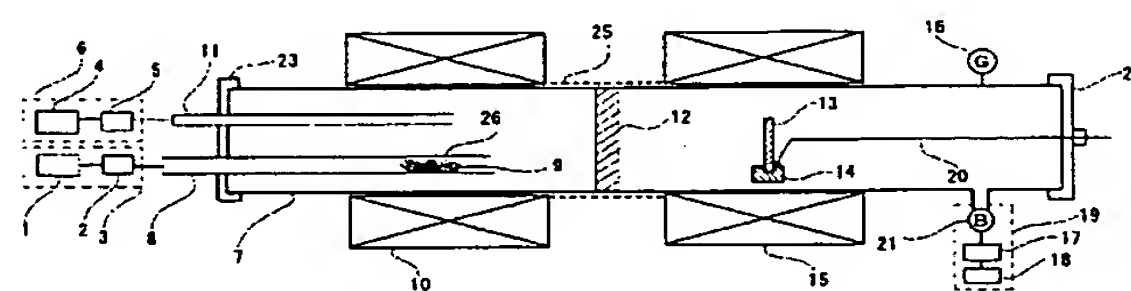
[最終頁に続く](#)

(54) 【発明の名称】 固体電解質用電極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、固体電解質用電極材料として酸化ルテニウムに着目し、高い作動温度においても高伝導率、高耐食性、高触媒活性等の要求物性を維持するために、酸化ルテニウム本来の物性を最大限に発揮し維持しうる微細構造を有する電極を形成せしめる固体電解質用電極の製造方法を提供することにある。

【解決手段】本発明に係る固体電解質用電極の製造方法は、ジピバロイルメタネートルテニウムを原料とし、該原料を加熱気化させる工程、不活性ガスをキャリアガスとして気化した前記原料を酸素ガスと共に、安定化剤を含有する酸化ジルコニウムからなる酸素イオン伝導性の固体電解質基板上へ搬送する工程、所定温度の前記固体電解質基板上で前記原料を分解して、粒子径の均一な粒子からなる微細構造を有する酸化ルテニウム電極を形成する工程とを有することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジピバロイルメタネートルテニウムを原料とし、該原料を加熱気化させる工程、不活性ガスをキャリアガスとして気化した前記原料を酸素ガスと共に、安定化剤を含有する酸化ジルコニウムからなる酸素イオン伝導性の固体電解質基板上へ搬送する工程、所定温度の前記固体電解質基板上で前記原料を分解して、粒子径の均一な粒子からなる微細構造を有する酸化ルテニウム電極を形成する工程とを有することを特徴とする固体電解質用電極の製造方法。

【請求項 2】 前記原料として、三塩化ルテニウムとジピバロイルメタンとをアルカリ性反応促進剤の存在下で反応させてジピバロイルメタネートルテニウムを合成するに際して窒素雰囲気下で還流して粗原料を得、該粗原料をカラムクロマトグラフィー法により精製し、さらに昇華により精製したジピバロイルメタネートルテニウムを使用することを特徴とする請求項 1 記載の固体電解質用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料電池および酸素センサー等に適用される酸素イオン伝導性の固体電解質用電極およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 酸素イオン伝導性の固体電解質として、酸化ジルコニウムに酸化カルシウムまたは酸化イットリウム等の安定化剤を固溶させた材料が、一般に安定化ジルコニアとして用いられている。

【0003】 これらの固体電解質の作動温度は高いため、固体電解質型酸素センサーの電極材料には、高い伝導率と高い耐食性、酸素分子の解離反応に対する触媒活性をもつことが要求され、現在は白金などの貴金属が用いられている。

【0004】 それに対して、酸化ルテニウム (RuO_2) は電子伝導性を持つ金属酸化物であり、高い伝導率 ($\sim 10^5 \text{ S/cm}$) と触媒活性を持つことから、新しい酸素センサー用電極として期待される。ここで、固体電解質型酸素センサーの電極として酸化ルテニウムを用いた例としては、特開平 8-122297 号公報に開示されている。本公報では、内側電極として酸化ルテニウムを使用している。そして、酸化ルテニウムをペーストにして高温で加熱焼付けを行なって電極を形成させる。

【0005】 しかし、ペースト焼き付けによる酸化ルテニウム電極の形成法ではペースト中の酸化ルテニウム金属粒子の大きさがサブミクロン～十数ミクロンと大きく、しかも焼付け時の溶媒気化、残留炭化物等の影響を受けて、酸化ルテニウムが有する本来の高伝導率、高耐食性、酸素分子の解離反応に対する高触媒活性等の要求特性を発揮させることが難しく、固体電解質型酸素センサーの電極材料としては白金電極が現実的に用いられてい

る。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従来から固体電解質として用いられている安定化ジルコニアは、高い酸素イオン伝導を得るために 1000°C 程度で作動させる必要がある。したがって、安定化ジルコニアを燃料電池や酸素センサーに使用する場合、電極および構成材料に耐熱性が要求され、信頼性や経済性等において課題があった。

【0007】 本発明では固体電解質用電極材料として酸化ルテニウムに着目し、高い作動温度においても高伝導率、高耐食性、高触媒活性等の要求物性を維持するために、酸化ルテニウム本来の物性を最大限に発揮し維持しうる微細構造を有する電極を形成せしめる固体電解質用電極の製造方法を提供することにある。すなわち、高い作動温度で長時間使用されたとしても微細構造に変化のない酸化ルテニウム電極を製造することも目的とする。さらに、固体電解質基板－電極の界面抵抗増加を抑制し、電極界面反応が極めて容易に進行した酸化ルテニウム電極の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】 さらに所定の高純度のジピバロイルメタネートルテニウムを原料と使用することで、原料搬送中での副反応進行等による原料使用効率の低下を抑えると共に、固体電解質基板上で均質に原料分解を進めて粒子径の均一な粒子からなる微細構造を有する酸化ルテニウム電極の製造方法を提供することである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の固体電解質用電極の製造方法は、ジピバロイルメタネートルテニウムを原料とし、該原料を加熱気化させる工程、不活性ガスをキャリアガスとして気化した前記原料を酸素ガスと共に、安定化剤を含有する酸化ジルコニウムからなる酸素イオン伝導性の固体電解質基板上へ搬送する工程、所定温度の前記固体電解質基板上で前記原料を分解して、粒子径の均一な粒子からなる微細構造を有する酸化ルテニウム電極を形成する工程とを有することを特徴とする。

【0010】 また本発明の固体電解質用電極の製造方法では、前記原料として、三塩化ルテニウムとジピバロイルメタンとをアルカリ性反応促進剤の存在下で反応させてジピバロイルメタネートルテニウムを合成するに際して窒素雰囲気下で還流して粗原料を得、該粗原料をカラムクロマトグラフィー法により精製し、さらに昇華により精製したジピバロイルメタネートルテニウムを使用することが好ましい。

【0011】 本発明の固体電解質用電極の製造方法は、いわゆる有機金属 CVD 法 (MOCVD 法) に属する電極成膜方法である。有機金属 CVD 法とは、原料として有機金属を使用した CVD 法である。ここで CVD (chemical vapor deposition) 法とは、反応系分子の気体あるいはこれと不活性の担体との混合気体を、加熱した基板上に流し、加水分解、自己分解、光分解、酸化還

元、置換等の反応による生成物を基板上に蒸着させる方法をいう。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について実施形態及び実施例を示して詳細に説明するが、本発明はこれらの記載に限定して解釈されない。

【0013】以下、図1に示すCVD成膜装置を使用して固体電解質基板上に酸化ルテニウム電極を成膜する手順について説明する。図1の製造装置は一例である。このCVD成膜装置は、キャリアガスである不活性ガス発生源1とキャリアガス流量コントローラー2とからなるキャリアガス供給手段3と、酸素ガス発生源4と酸素ガス流量コントローラー5とからなる酸素ガス供給手段6と、キャリアガスを反応管7内部に導入するために、反応管7内部に挿入されたキャリアガス導入管8と、反応管7内であってキャリアガス導入管8内に配置されたジピバロイルメタネートルテニウム粉末を載せるための原料皿9と、原料皿9に載せられたジピバロイルメタネートルテニウム粉末を加熱するために反応管側面に周設した原料加熱用ヒーター10と、キャリアガス導入管8から不活性ガスと共に搬送される気化したジピバロイルメタネートルテニウムと混合可能に導入される酸素ガスを反応管7内部に供給するための酸素ガス供給手段6と接続された酸素ガス導入管11と、酸素ガスと気化したジピバロイルメタネートルテニウムとを均一に混合するミキサー部12と、反応管7内部に設置され基板13を保持する基板ホルダー14と、基板13を加熱するために反応管7側面に周設した基板加熱用ヒーター15と、反応管7内部を所定圧に調整する圧力計16、真空ポンプ17と排気ダクト18からなる排気手段19とを備える。

【0014】まず、ジピバロイルメタネートルテニウムを原料皿9に載せ、図1に示したように反応管7内で且つキャリアガス導入管8の端部付近に設置する。

【0015】原料は、ジピバロイルメタネートルテニウムが好ましい。ジピバロイルメタネートルテニウム ($\text{Ru}(\text{DPM})_3$) は、 β -ジケトン ($\text{R}1-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}2$) 錯体に属する。例えばアセチルアセトネートルテニウム ($\text{Ru}(\text{AcAc})_3$) では、必要な蒸気圧を得るために高い加熱温度が必要となる。これに対して、ジピバロイルメタネートルテニウムは、気化させるための加熱温度をアセチルアセトネートルテニウムよりも低く設定できる。また、気化後の残渣もほとんどない。したがって、原料の使用効率が高くなる。

【0016】本発明では、三塩化ルテニウムとジピバロイルメタンとをアルカリ性反応促進剤の存在下で反応させてジピバロイルメタネートルテニウムを合成するに際して窒素雰囲気下で還流して粗原料を得、該粗原料をカラムクロマトグラフィー法により精製し、さらに昇華により精製したジピバロイルメタネートルテニウムを使用

することがより好ましい。上記の製法により得たジピバロイルメタネートルテニウムは、窒素雰囲気下での還流により合成途中での酸化分解が起こらず、副生成物の含有が少ない。したがって、気化効率が高く気化後の残渣が少ない。また副生成物の含有量が少ないため基板到達前の分解が減少し、基板表面に純度の高いままジピバロイルメタネートルテニウムが供給されることとなる。さらに、ジピバロイルメタネートルテニウム以外の異物ガス、例えば原料の半分解副生成物、炭素系化合物等が少ないため、基板表面での反応が均質に進み、粒子径の揃った粒子からなる酸化ルテニウム薄膜を析出させることが可能となる。なお、ジピバロイルメタネートルテニウム以外の異物ガスが多いと粒子径の揃った粒子からなる酸化ルテニウム薄膜の析出を阻害する要因となると考えられる。

【0017】還流条件は、窒素雰囲気下で、例えば100～230℃、好ましくは、120～210℃で、15～25時間、好ましくは18～22時間である。またアルカリ性反応促進剤としては、例えば炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等が例示できる。

【0018】原料皿は、ジピバロイルメタネートルテニウムに対して不活性の材質の皿が選択され、例えば石英ボートとする。

【0019】なお、図1ではジピバロイルメタネートルテニウムを昇華させる方法について述べたが、ジピバロイルメタネートルテニウムを有機溶媒、例えばエタノールに溶解させて気化容器に収納して、バブリングにより原料蒸気を反応管7、例えば石英管の内部に導入しても良い。

【0020】次に排気手段19によって反応管7内を所定の減圧とする。圧力は13～4000Pa、好ましくは13～70Paとする。

【0021】基板加熱用ヒーター15を作動させて、基板13を所定温度に加熱する。基板温度は400～800℃とする。

【0022】基板は、安定化剤を含有する酸化ジルコニウムからなる酸素イオン伝導性の固体電解質基板とする。安定化剤としては、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化イットリウム又は酸化スカンジウム並びに酸化セリウム等の金属酸化物であることが好ましい。安定化剤を含有する酸化ジルコニウムとは、安定化酸化ジルコニウム又は部分安定化酸化ジルコニウムである。

【0023】次に原料加熱ヒーター15を作動させて、原料26を加熱する。原料加熱温度は、140～270℃とする。所望の気化速度を得るために原料加熱温度を適宜調整する。

【0024】次にキャリアガス導入手段3を作動させて、不活性ガス、例えばアルゴンガスを原料皿9に送る。窒素ガスを用いても良い。同時に、酸素ガス導入手段6を作動させて酸素ガスを反応管内に導入する。図1で

は、キャリアガス導入管8と酸素ガス導入管11とを並列で反応管内に挿入した状態としているが、キャリアガスと酸素ガスとの混合をより確実に行なうためにキャリアガス導入管8の外径よりも大きな内径を有する酸素ガス導入管11を、キャリアガス導入管8が酸素ガス導入管11の内部に挿入される態様で配置しても良い。不活性ガスと酸素ガスの流量は、反応管7の大きさや基板大きさによって適宜調整する。

【0025】原料を含むキャリアガスと酸素ガスとが反応管7内に送られ、ミキサー12で攪拌され、加熱された基板13表面に導入される。なお、基板加熱ヒーター15は原料加熱ヒーター10よりも高い温度に設定されているため、反応管7の内壁面に原料が凝集することはない。

【0026】基板表面に到達した原料は熱分解して、酸素存在下で基板上に酸化ルテニウムが析出する。なお、原料であるジピバロイルメタネートルテニウムは、ルテニウム原子1個に対して酸素原子が6個含まれているため、原理的には酸素を導入しなくても酸化ルテニウムを析出しうる。しかし、炭素原子が含まれるため、酸素が炭素の燃焼に消費されると還元状態となり、酸素欠損の酸化ルテニウムが析出しやすくなり、又酸化ルテニウム電極中に炭素等の不純物が混入するおそれがある。したがって、これらを防止する範囲内で酸素ガスを導入することが好ましい。

【0027】なお、有機溶媒にジピバロイルメタネートルテニウムを溶解してバブリングにより原料蒸気を導入した場合には、反応管7内が有機溶媒により還元雰囲気になるため、多くの酸素を導入する必要が生ずる。したがって、酸素欠損の酸化ルテニウムが析出しやすくなり、又酸化ルテニウム電極中に炭素等の不純物が混入しやすくなるため、ジピバロイルメタネートルテニウムは昇華により気化させる方がより好ましい。

【0028】このようにして得られた酸化ルテニウムは、電極界面反応が極めて容易に進行し、酸化ルテニウム本来の物性を最大限に発揮し維持しうる微細構造を有する。さらに所定の高純度のジピバロイルメタネートルテニウムを原料と使用することで、原料搬送中での副反応進行等による原料使用効率の低下が抑えられると共に、固体電解質基板上で均質に原料分解を進めて粒子径の均一な粒子からなる微細構造を有する。このような微細構造を有する酸化ルテニウム電極は、高い作動温度で長時間使用されたとしても微細構造に変化がなく、特性劣化がない。また、固体電解質基板-電極の界面抵抗増加が抑制される。なお、粒子径は数原子からなるクラスターから数十ミクロンの粒子まで可能であり、膜厚に左右されるが、1ナノメートルから100ミクロン程度である。

【0029】なお酸化ルテニウム電極は、固体電解質酸素センサーの形状、大きさ等によって最適な膜厚とす

る。膜厚は、原料の供給量や成膜時間などの条件によって制御することが可能である。

【0030】

【実施例】（原料の気化テスト）三塩化ルテニウムとジピバロイルメタンとをアルカリ性反応促進剤の存在下で反応させてジピバロイルメタネートルテニウムを合成するに際して窒素雰囲気下で155～200℃の範囲内で20時間還流して粗原料を得、この粗原料をカラムクロマトグラフィー法により精製し、さらに昇華により精製したジピバロイルメタネートルテニウムを実施例として熱重量分析を行なった。結果を図2に示す。熱重量曲線から明らかなように、140℃付近から昇華し始め、230℃付近で完全に昇華した。一方、アセチルアセトネートルテニウム(Ru(AcAc)₃)を比較例として同様の昇華テストを行なったところ、200℃付近から昇華し始め、270℃付近で昇華が終了した。したがって、ジピバロイルメタネートルテニウムは、低温でアセチルアセトネートルテニウムよりも高い蒸気圧特性を有する。また気化安定性が良いため残渣が少ない。これはジピバロイルメタネートルテニウムが安定して基板まで到達することを示唆している。

【0031】（酸化ルテニウム電極の形成）図1の装置を用いて、イットリア安定化酸化ジルコニウム基板上に酸化ルテニウム電極の形成を行なった。アルゴンをキャリアガスとしてジピバロイルメタネートルテニウムを酸素ガスとともに反応管中に導入した。キャリアガス流量は $8.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ 、酸素ガス流量は $3.2 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ とし、基板温度650℃で60分成膜した。

【0032】（微細構造評価）得られた膜を実施例1として、電子顕微鏡(SEM)による微細構造の観察とX線回折(XRD)による相同定を行なった。図3(a)に実施例1のSEM観察の結果を示す。直径約0.3μmの球状粒子が生成したことがわかった。また膜は図4に示すように、酸化ルテニウム(RuO₂)であることをXRDによって確認した。この膜を空气中850℃で8時間熱処理したところ、図3(b)に示すように微細構造はほとんど変化しなかった。これは、粒子径の揃った均一の粒子から酸化ルテニウム電極が形成され、これよりも小さな粒子が少ないため、小さな粒子の融解による結晶粒子の粗大化現象が起きなかったと考えられる。小さな粒子の発生が抑制されたのは、ジピバロイルメタネートルテニウムを原料として基板以外で生ずる副生成物生成反応が少なかったからと考えられる。また、微細構造が変化していないということは、RuO₂と安定化酸化ジルコニウム基板の組み合わせが非常にいいということにも起因している。なお、膜厚は2～3μmであった。

【0033】スパッタリングで成膜した白金電極を比較例1とした。熱処理によって微細構造は大きく変化し、島状に凝集した組織が観察された。これに対して実施例1は良好な微細構造を維持しており、耐熱性に優れた電

極であることがわかった。

【0034】Kimら (Electrochemical and Solid-State Letters, 4(5)A62-A64(2001)中、図2)は、ルテニウム塩化物のエタノール溶液を加熱した基板上に吹き付けてRuO₂膜を作製した。この方法で得られた膜は、図5の参考例1で示す通り、微粒子から成っているが、膜は非常に疎である。

【0035】Limら (Journal of The Electrochemical Society, 148(3)A275-A278(2001)中、図2)は、RuO₂のスパッタによって基板上にRuO₂膜を堆積させた。この膜は、図6の参考例2で示す通り、数十nm程度の粒子からなっており緻密であるが、粒子の大きさは一様ではない。

【0036】図5の参考例1、図6の参考例2と実施例1とを比較すると、実施例1は粒子径の揃った均一な粒子からなる薄膜であるところに特徴がある。均一な大きさの粒子によって構成されているため、安定した電極性能を示す優れた電極であると考えられる。

【0037】(電気的特性評価) 実施例1の酸化ルテニウム電極表面に金ペースト法で金電極とリード線を付け、直流法による出力特性(I-V特性)の評価、交流インピーダンス法による複素インピーダンスの評価を行った。同様に比較例1のスパッタリングで成膜した白金電極表面に同様の方法で直流法による出力特性(I-V特性)の評価を行なった。図7に出力特性の評価結果、図8に実施例1の交流インピーダンス法による複素インピーダンスの評価結果を示した。

【0038】(比較例2) イットリア安定化酸化ジルコニウム基板上に白金超微粉末を含むペーストを塗布し、熱処理を行なって白金電極を得、これを比較例2とした。

【0039】(比較例3) イットリア安定化酸化ジルコニウム基板上にイリジウム超微粉末を含むペーストを塗布し、熱処理を行なってイリジウム電極を得、これを比較例3とした。

【0040】(比較例4) イットリア安定化酸化ジルコニウム基板上にパラジウム超微粉末を含むペーストを塗布し、熱処理を行なってパラジウム電極を得、これを比較例4とした。

【0041】(比較例5) イットリア安定化酸化ジルコニウム基板上にロジウム超微粉末を含むペーストを塗布し、熱処理を行なってロジウム電極を得、これを比較例5とした。

【0042】(比較例6) イットリア安定化酸化ジルコニウム基板上に金超微粉末を含むペーストを塗布し、熱処理を行なって金電極を得、これを比較例6とした。

【0043】比較例2～6についても直流法による出力特性の評価を行なった。図7に出力特性の評価結果を併せて示した。

【0044】図7によると、実施例1では出力特性は直

線的に変化し、電極として良好な特性が得られていることが確認できた。さらに、500℃、印加電圧5.0 kV/mで52A/m²の出力電流を示した。この値は、スパッタ法によって作製した白金電極(比較例1)の2～3倍という非常に高い値である。

【0045】なお、実施例1について、850℃で8時間熱処理したサンプルについて、同様の出力特性の評価を行なったところ、導電性にも変化は見られなかった。これはSEM観察による熱処理前後で微細構造に変化がなかった結果と一致する結果となった。

【0046】図9に実施例1と比較例1について、電極の電極界面抵抗成分の温度依存性について評価した結果を示した。実施例1の酸化ルテニウム電極は、800～1250℃の範囲内で比較例1よりも電気伝導度が高く、しかも良好な温度-電流特性を有していることが分かった。高い作動温度を必要とする固体電解質型酸素センサーの電極として実施例1は適していることが分かる。

【0047】図8に、実施例1の電極を用いて交流インピーダンス解析を行なったときの結果を示す。この図から、ほぼ3つの半円があることがわかる。原点付近の小さな半円($C \sim 10^{-12} F$)は電極の種類によらないもので安定化酸化ジルコニウム基板のバルクの伝導度である。続く右側の半円($C = 2.1 \times 10^{-8} F$)は基板の粒界成分の伝導度を示す。続く右側の四分の一円($C = 1.5 \times 10^{-6} F$)は基板と電極の界面成分の伝導度を示す。実施例1では、電極の種類に大きく依存し、電極界面抵抗に起因する($C = 1.5 \times 10^{-6} F$)の四分の一円が小さく、基板と電極の界面成分の伝導度が大きいので、電極界面反応が極めて容易に進行していることがわかる。これは微細構造観察の欄で述べたとおり、酸化ルテニウム電極と安定化酸化ジルコニウムとの相性にも起因する。

【0048】以上から、MOCVD法によって作製した酸化ルテニウム膜が優れた電極であることが明らかとなった。

【0049】

【発明の効果】本発明により、高い作動温度においても高伝導率、高耐食性、高触媒活性等の要求物性を維持するために、酸化ルテニウム本来の物性を最大限に発揮し維持しうる微細構造を有する電極を形成せしめることが可能となった。すなわちこの電極は、電極界面反応が極めて容易に進行した酸化ルテニウム電極であり、高い作動温度で長時間使用されたとしても微細構造に変化がない。さらに、固体電解質基板-電極の界面抵抗増加が抑制されている。

【0050】さらに所定の高純度のジピバロイルメタネートルテニウムを原料と使用することで、原料搬送中での副反応進行等による原料使用効率の低下を抑えると共に、固体電解質基板上で均質に原料分解を進めて粒子径

の均一な粒子からなる微細構造を有する酸化ルテニウム電極を提供することができる。さらに気化残渣が少ない。

【0051】本発明により製造した電極は、安定化ジルコニアを燃料電池や酸素センサーに使用する場合、安定化ジルコニアとの相性に優れ、高い酸素イオン伝導を得るために高温で作動させた場合においても、電極の耐熱性に優れ、信頼性や経済性も併せ持っている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例による固体電解質用電極の形成に用いられる製造装置を示した概念図である。

【図2】原料の熱重量曲線を示す図であり、 $Ru(DPM)_3$ と $Ru(ACAC)_3$ の二例を示したものである。

【図3】実施例1の電極の電子顕微鏡写真を示す図であり、(a)は成膜後、(b)は850℃8時間のアニール後、の微細構造である。

【図4】実施例1の電極のX線回折チャートを示す図である。基板はイットリア安定化酸化ジルコニウムである。

【図5】電極の電子顕微鏡写真を示す図であり、実施例1の成膜後のものと、参考例1の引用したものを示す。

【図6】電極の電子顕微鏡写真を示す図であり、実施例1の成膜後のものと、参考例2の引用したものとを示す。

【図7】実施例1及び比較例1～6の出力特性図（I-V特性図）である。

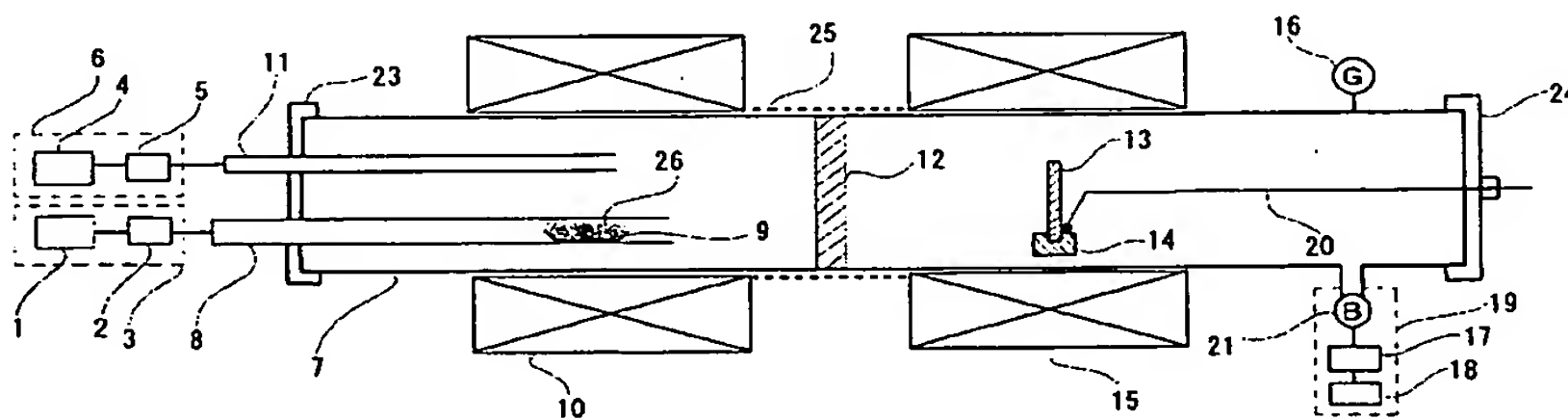
【図8】実施例1の電極の交流インピーダンス解析を行った結果を示した図である。

【図9】電極の電極界面抵抗成分について温度-界面伝導度特性を示す図であり、実施例1と比較例1をそれぞれ示す。

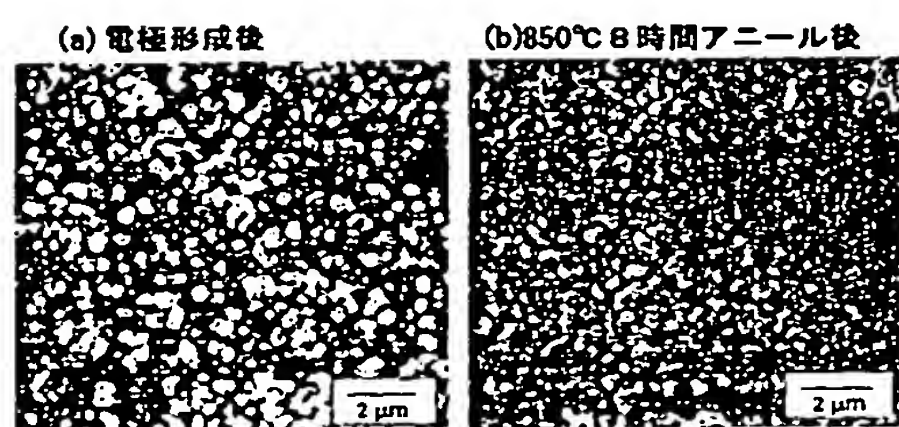
【符号の説明】

1. 不活性ガス発生源
2. キャリアガス流量コントローラー
3. キャリアガス供給手段
4. 酸素ガス発生源
5. 酸素ガス流量コントローラー
6. 酸素ガス供給手段
7. 反応室
8. キャリアガス導入管
9. 原料皿
10. 原料加熱用ヒーター
11. 酸素ガス導入管
12. ミキサー部
13. 基板
14. 基板ホルダー
15. 基板加熱用ヒーター
16. 圧力計
17. 真空ポンプ
18. 排気ダクト
19. 排気手段
20. 熱電対
21. ニードルバルブ
- 23, 24. シール付きフランジ
25. リボンヒーター
26. 原料粉末

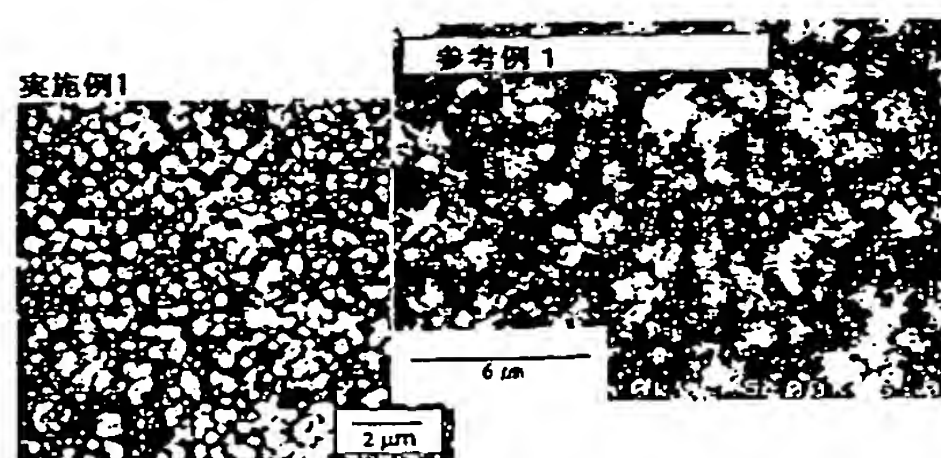
【図1】



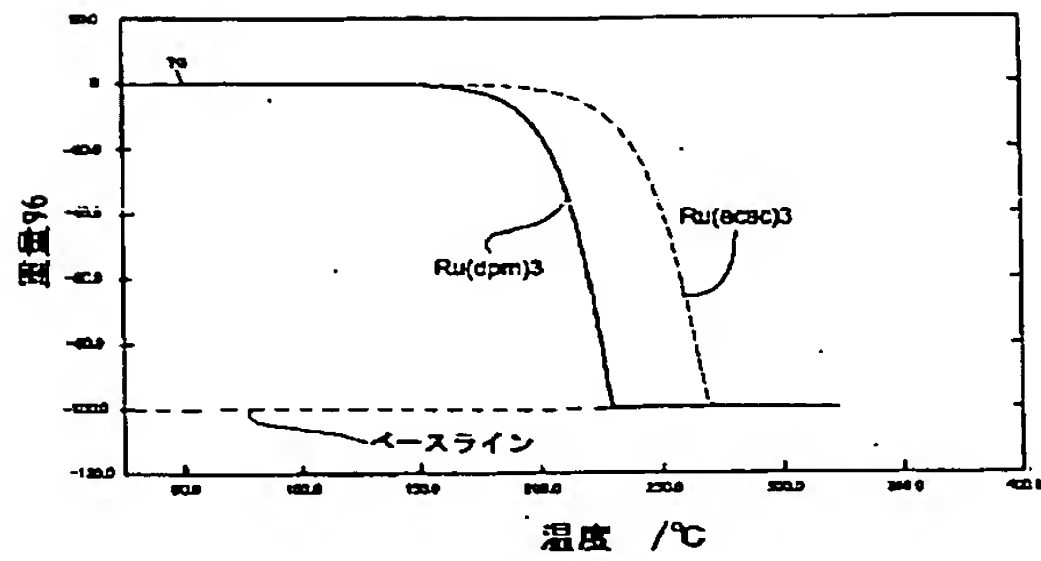
【図3】



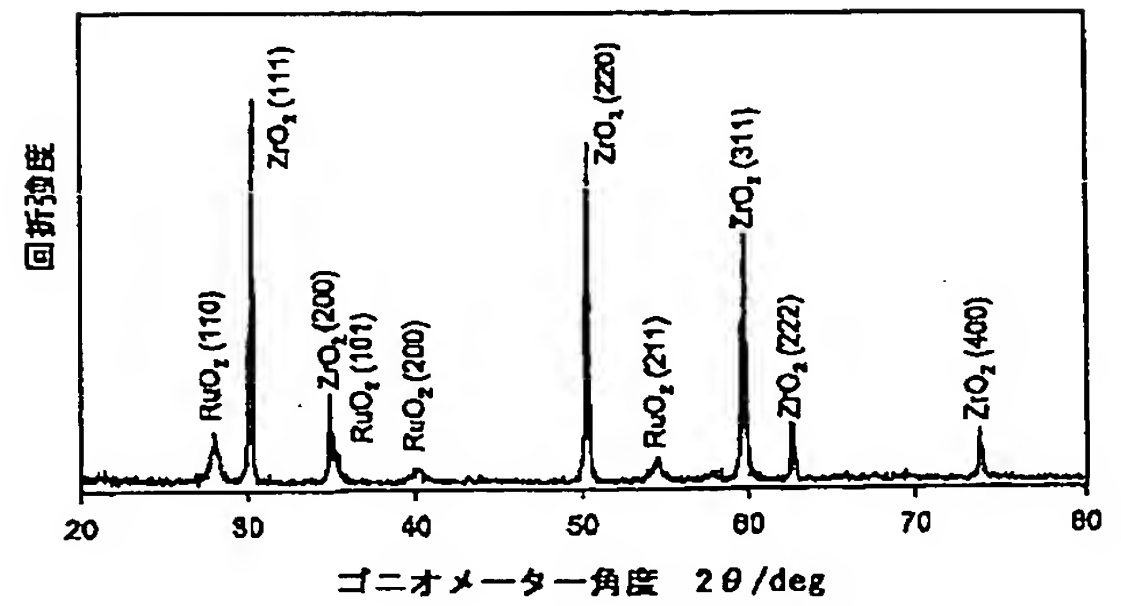
【図5】



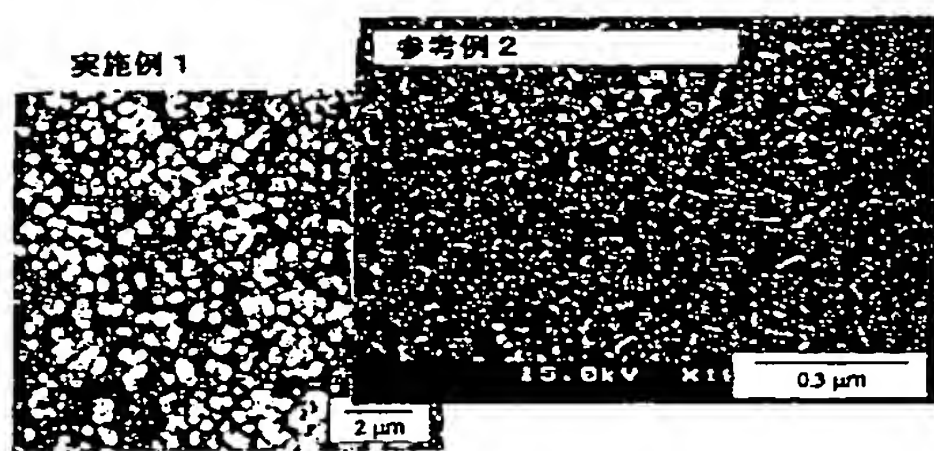
【図2】



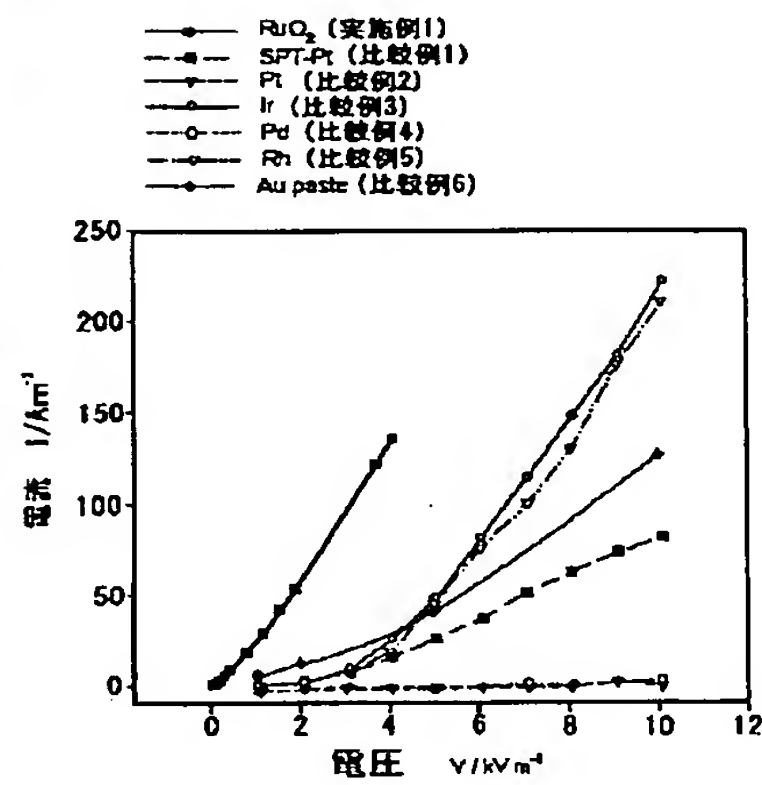
【図4】



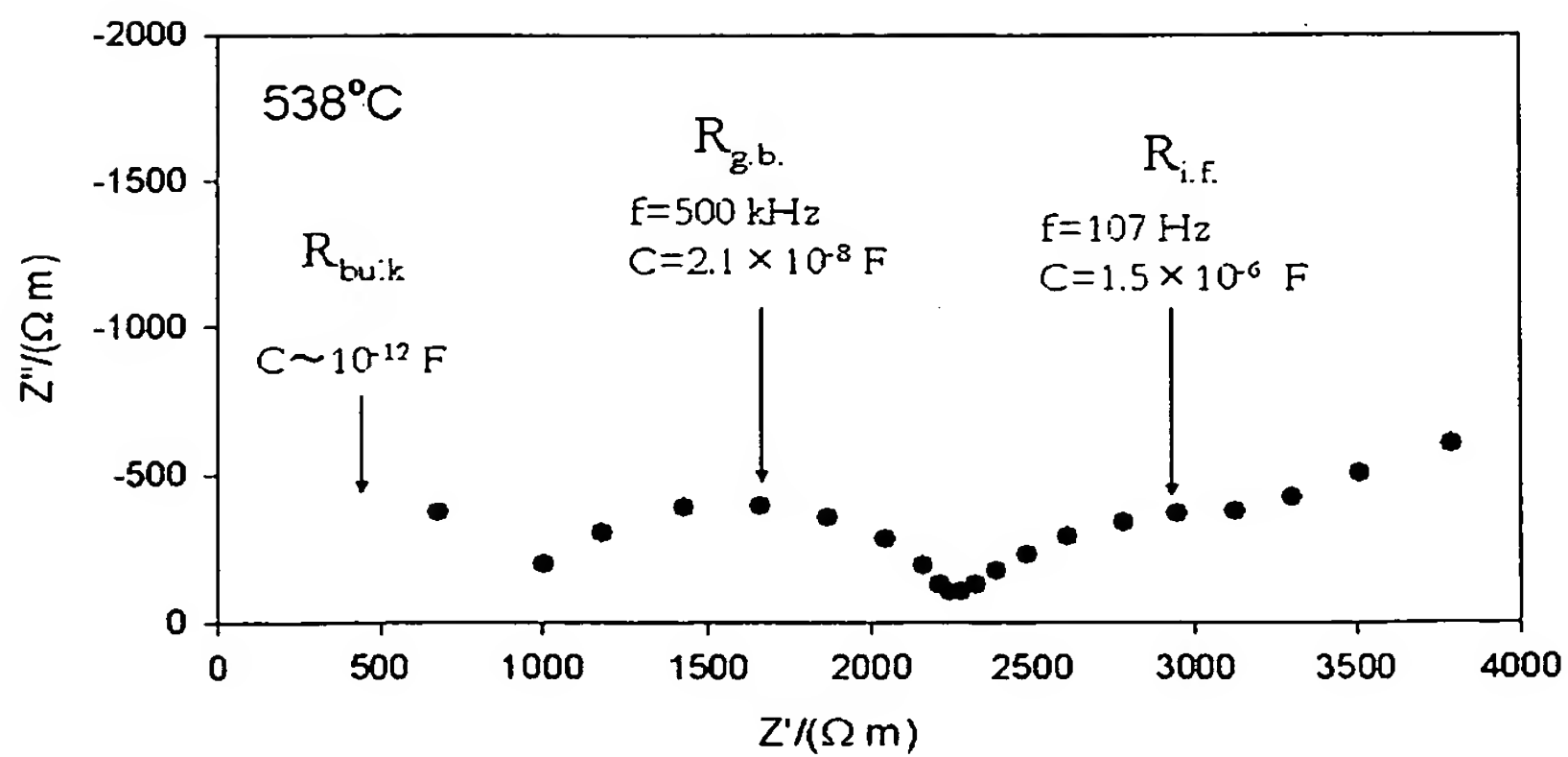
【図6】



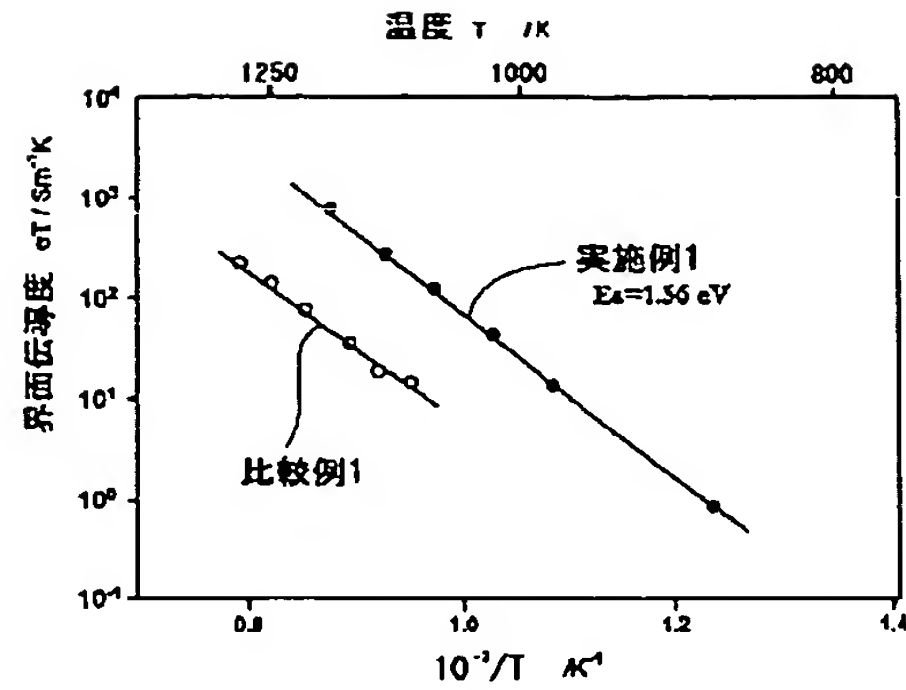
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターマート (参考)

G 0 1 N 27/46

3 2 5 J

(72) 発明者 鈴木 宗

東京都豊島区南大塚2丁目37番5号株式会
社フルヤ金属内

(72) 発明者 後藤 孝

宮城県仙台市太白区郡山6-5-8-205

(72) 発明者 山田 迪夫

東京都豊島区南大塚2丁目37番5号株式会
社フルヤ金属内

(72) 発明者 木村 禎一

宮城県仙台市青葉区国見6-27-1

F ターム (参考) 2G004 BM07

5H018 AA06 AS03 BB01 BB07 BB12

EE11 EE12 EE13 HH01 HH08

5H026 AA06 BB04 EE11 EE12 EE13